P

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C08G 73/02, B01J 19/18, C08G 69/48

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22524

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06433

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. November 1997 (18.11.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 47 926.6 20. November 1996 (20.11.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: DECKER, Jürgen [DE/DE]; Zurmaienerstrasse 105, D-54292 Trier (DE). MEIXNER, Hubert [DE/DE]; Edigheimer Strasse 45, D-67069 Ludwigshafen (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). SCHERR, Günter [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, D-67065 Ludwigshafen (DE). STEUERLE, Ulrich [DE/DE]; Heckerstrasse 33, D-69124 Heidelberg (DE). WEBERNDÖRFER, Volkmar [DE/DE]; Feldbergstrasse 48, D-68163 Mannheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUS CROSS-LINKING CONDENSATES AND ADDITIVES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN VERNETZUNG VON KONDENSATIONS- UND ADDITIONSPRODUKTEN

(57) Abstract

The present invention pertains to a method for continuous cross-linking water-soluble condensates and additives containing amino groups, involving at least bifunctional cross-linking reagents in an aqueous solution or organic solvents in water at a temperature of 20 °C to 180 °C, resulting in cross-linked reaction products which are water-soluble and characterized, for 20 wt. % of an aqueous solution at a temperature of 20 °C, by a viscosity of 50 to 2000 mPas. A mixture of water-soluble condensates and additives containing amino groups and cross-linking reagents, or both reaction partners, are continuously fed into a tubular reactor, inside which they circulate under laminal flow (Reynolds number: 0,005 – 500), then continuously polycondensated in a cylindrical stirrer, whereby the reagents involved in the reaction are let, from one side of a double coaxial cylinder, into the intermediate space between the inner cylinder and the outer cylinder for the purposes of polycondensation. At least one cylinder of the double coaxial cylinder is caused to rotate, with an angular speed relative to the other cylinder, thereby producing Taylor swirls (Taylor number: 20 to 2000) in the reaction mixture. Thereafter, the reaction mixture is isolated at the end of the reactor cycle.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur kontinuierlichen Vernetzung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensations- und Additionsprodukten mit mindestens bifunktionellen Vernetzern in wäßriger Lösung oder in wasserlöslichen organischen Lösemitteln bei Temperaturen von 20 bis 180 °C unter Bildung von vernetzten, wasserlöslichen Reaktionsprodukten, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20 °C eine Viskosität von 50 bis 2000 mPas haben, wobei daß man eine Mischung aus wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensations- oder Additionsprodukten und Vernetzer oder beide Reaktionspartner getrennt voneinander: kontinuierlich einem Rohrreaktor zuführt und darin in laminarer Strömung bei Reynolds-Zahlen von 0,005 bis 500 vernetzt; oder kontinuierlich in einem Zylinderrührer polykondensiert, indem man die Reaktionspartner in einem Zwischenraum zwischen einem Innenzylinder und einem Außenzylinder eines koaxialen Doppelzylinders von einer Seite des Doppelzylinders einbringt und darin polykondensiert, wobei mindestens ein Zylinder des koaxialen Doppelzylinders mit einer Winkelgeschwindigkeit relativ zum anderen Zylinder gedreht wird, so daß in der Reaktionsmischung Taylor-Wirbel auftreten und die Taylor-Zahl zwischen 20 und 2000 beträgt; und das Reaktionsgemisch nach Durchlaufen des Reaktors isoliert.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN VERNETZUNG VON KONDENSATIONS- UND ADDITIONSPRODUKTEN

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Vernetzung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensations- und Additionsprodukten mit mindestens bifunktionellen Vernetzern in wäßriger Lösung oder in wasserlöslichen organischen Lösemitteln bei Temperaturen von 20 bis 180°C unter Bildung von vernetzten, wasserlöslichen Reaktionsprodukten, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von 50 bis 2000 mPas haben.

Diskontinuierliche Herstellverfahren für die oben beschriebenen wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensations- und Additionsprodukte sind Stand der Technik. So sind beispielsweise aus der US-A-3 642 572 und der US-A-4 144 123 Verfahren zur diskontinuierlichen Vernetzung von Polyamidoaminen, die mit Ethylenimin gepfropft sind, mit mindestens bifunktionellen Vernetzern in wäßriger Lösung bei Temperaturen bis zu 110°C und pH-Werten von vorzugsweise mindestens 8 bekannt. Die Vernetzung erfolgt dabei unter Atmosphärendruck in Rührkesseln. Nachteilig bei diesem Verfahren sind relativ lange Reaktionszeiten und eine unerwünschte Bildung von Gelkörpern.

Aus der WO-A-94/12560 sind wasserlösliche, Aminogruppen enthaltende Kondensate bekannt, die dadurch erhältlich sind, daß man Polyalkylenpolyamine, vorzugsweise Polyethylenimin, durch Umsetzung mit beispielsweise Monocarbonsäuren zunächst teilweise amidiert und die dabei entstehenden Reaktionsprodukte anschließend mit mindestens bifunktionellen Vernetzern zu vernetzten, wasserlöslichen Polyalkylenpolyaminen reagieren läßt.

Aus der WO-A-94/14873 sind ebenfalls wasserlösliche, vernetzte Aminogruppen enthaltende Kondensationsprodukte bekannt, die durch Michael-Addition von beispielsweise Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen oder mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen an monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, Salze, Ester, Amide oder Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Säuren und anschließende Reaktion mit mindestens bifunktionellen Vernetzern erhältlich sind. Die oben beschriebenen Polymeren werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

Wasserlösliche Aminogruppen enthaltende Additionsprodukte sind beispielsweise Polyethylenimine, die üblicherweise durch Polymerisieren von Ethylenimin in Gegenwart von Säuren, Lewis-Säuren oder Halogenalkanen hergestellt werden, vgl. US-A-2 182 306 und US-A-3 203 910. Polyethylenimine werden ebenfalls als Retentions-, Entwässerungs- und Fixiermittel bei der Herstellung von Papier eingesetzt.

Aus der DE-A-41 24 948 ist ein Verfahren zum kontinuierlichen Pfropfen von NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen mit Ethylenimin bekannt, wobei man eine wäßrige Lösung einer Mischung aus NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen, Ethylenimin und Katalysator kontinuierlich unter erhöhtem Druck einer beheizbaren Reaktionszone zuführt, sie darin auf eine Temperatur erhitzt, bei der die Pfropfreaktion startet, das exotherm abreagierende Reaktionsgemisch dann so durch eine gekühlte Reaktionszone führt, daß es darin weiterreagiert und eine Temperatur von 170°C nicht überschreitet und es nach Abschluß der Reaktion entspannt.

Aus der EP-B-0 498 583 ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Durchführung einer Emulsionspolymerisation oder einer Suspensionspolymerisation in einem Zylinderrührer (Ringspaltreaktor) bekannt. Bei diesem Verfahren wird das zu polymerisierende Gemisch in einen Zwischenraum zwischen einem Innenzylinder und einem Außenzylinder eines koaxialen Doppelzylinders von einer Seite des Doppelzylinders zugeführt und darin polymerisiert, wobei mindestens ein Zylinder des koaxialen Doppelzylinders mit einer Winkelgeschwindigkeit relativ zum anderen Zylinder gedreht wird, so daß Taylor-Wirbel auftreten, wenn die Taylor-Zahl etwa 30 bis 2000 beträgt. Am anderen Ende des Doppelzylinders wird die polymerisierte Reaktionsmischung kontinuierlich abgezogen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Vernetzung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden makromolekularen Verbindungen mit Vernetzern zu erhöhen. Weiterhin wird eine verbesserte Beherrschbarkeit des Verfahrens angestrebt; insbesondere sollen lokale Überkonzentrationen des Vernetzers vermieden werden, wie sie beim diskontinuierlichen Verfahren durch portionsweise Vernetzerzugabe sehr leicht auftreten können, wobei übervernetzte, wasserunlösliche Produkte (Gelkörper) entstehen, die im Papierherstellprozeß unwirksam sind und durch Filtration abgetrennt werden müssen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zur kontinuierlichen Vernetzung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensations- und Additionsprodukten mit mindestens bifunktionellen Vernetzern in wäßriger Lösung oder in wasserlös-

lichen organischen Lösemitteln bei Temperaturen von 20 bis 180°C unter Bildung von vernetzten, wasserlöslichen Reaktionsprodukten, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von 50 bis 2000 mPas haben, wenn man eine Mischung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensations- oder Additionsprodukten und Vernetzer oder beide Reaktionspartner getrennt voneinander

- kontinuierlich einem Rohrreaktor zuführt und darin in laminarer Strömung bei Reynolds-Zahlen von 0,005 bis 500 vernetzt oder

- kontinuierlich in einem Zylinderrührer polykondensiert, indem man die Reaktionspartner in einen Zwischenraum zwischen einem Innenzylinder und einem Außenzylinder eines koaxialen Doppelzylinders von einer Seite des Doppelzylinders einbringt und darin polykondensiert, wobei mindestens ein Zylinder des koaxialen Doppelzylinders mit einer Winkelgeschwindigkeit relativ zum anderen Zylinder gedreht wird, so daß in der Reaktionsmischung Taylor-Wirbel auftreten und die Taylor-Zahl zwischen 20 und 2000 beträgt,

und das Reaktionsgemisch nach Durchlaufen des Reaktors isoliert. Die Viskosität des Reaktionsproduktes wird am Reaktorausgang mittels eines on-line-Viskosimeters gemessen. An Hand dieser Meßgröße wird die Vernetzermenge dosiert. Die kontinuierliche Vernetzung wird vorzugsweise in einem Zylinderrührer bei Taylor-Zahlen von 30 bis 1000 durchgeführt.

Überraschenderweise erhält man bei der kontinuierlichen Durchführung der Vernetzungsreaktion Produkte, die einen geringeren Gelkörpergehalt aufweisen als die nach bekannten diskontinuierlichen Verfahren herstellbaren wasserlöslichen, vernetzten Kondensate.

Wasserlösliche, Aminogruppen enthaltende Kondensations- und Additionsprodukte sind bekannt. Sie wurden im wesentlichen bereits oben als Stand der Technik beschrieben. Es kommen hierfür z.B. sowohl Homopolymerisate von Ethylenimin als auch Polymere in Betracht, die beispielsweise Ethylenimin aufgepfropft enthalten. Die Homopolymerisate werden beispielsweise durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von Katalysatoren wie Säuren, Lewis-Säuren oder Alkylierungsmitteln wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Propylchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorethylen hergestellt. Die so erhältlichen Polyethylenimine haben eine breite Molmassenverteilung und Molmassen von beispielsweise 129 bis $2 \cdot 10^6$, vorzugsweise 430 bis $1 \cdot 10^6$.

Eine weitere Gruppe von Aminogruppen enthaltenden Polymeren sind mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine, die in der zum Stand der Technik genannten US-A-4 144 123 beschrieben werden. Die Polyamidoamine werden beispielsweise durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen, die vorzugsweise 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten, hergestellt. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebazinsäure oder Terephthalsäure. Man kann auch Mischungen aus Adipinsäure und Glutarsäure oder Maleinsäure und Adipinsäure einsetzen. Bevorzugt verwendet man Adipinsäure zur Herstellung der Polyamidoamine.

Geeignete Polyalkylenpolyamine, die mit den Dicarbonsäuren kondensiert werden, sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bis-Aminopropylethylendiamin. Die Polyalkylenpolyamine können auch in Form von Mischungen bei der Herstellung der Polyamidoamine eingesetzt werden. Die Polyamidoamine werden vorzugsweise durch Kondensation von Dicarbonsäuren und Polyaminen in Substanz hergestellt. Die Kondensation kann jedoch gegebenenfalls auch in inerten Lösemitteln vorgenommen werden. Die Kondensation der Dicarbonsäuren mit den Polyalkylenpolyaminen wird üblicherweise in dem Temperaturbereich von beispielsweise 100 bis 220°C durchgeführt, wobei man das bei der Reaktion entstehende Wasser aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Die Kondensation kann gegebenenfalls auch zusätzlich in Gegenwart von Lactonen oder Lactamen von Carbonsäuren mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen vorgenommen werden, z.B. in Gegenwart von Caprolactam. Pro Mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Die so erhältlichen Polyamidoamine weisen primäre und sekundäre NH-Gruppen, gegebenenfalls auch tertiäre Stickstoffatome auf und sind in Wasser löslich.

Die oben beschriebenen Polyamidoamine können auch direkt mit Vernetzern umgesetzt werden. Bevorzugt setzt man jedoch als Aminogruppen enthaltende Kondensations- oder Additionsprodukte Reaktionsprodukte ein, die durch Pfropfen von Polyamidoaminen mit Ethylenimin erhältlich sind. Sie werden hergestellt, indem man beispielsweise Ethylenimin in Gegenwart von Säuren (z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure) oder in Gegenwart von Lewis-Säuren (z.B. Bortrifluoridetheraten) auf die Polyamidoamine einwirken läßt. Beispielsweise kann man pro basischer Stickstoffgruppierung im Polyamidoamin 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 25 Ethylenimin-Einheiten aufpfropfen, d.h. auf 100 Gewichtsteile eines Polyamido-

amins setzt man beispielsweise etwa 10 bis 500 Gewichtsteile Ethylenimin ein.

Als wasserlösliche, Aminogruppen enthaltende Additionsprodukte kommen außerdem Michael-Additionsprodukte von

- Polyalkylenpolyminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen und

- monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren

in Betracht. Verbindungen dieser Art werden in der zum Stand der Technik genannten WO-A-94/14873 beschrieben.

Eine weitere Klasse von Aminogruppen, vorzugsweise Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymeren, ist aus der WO-A-94/12560 bekannt. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um wasserlösliche, teilweise amidierte Polyethylenimine, die durch Reaktion von Polyethyleniminen mit einbasischen Carbonsäuren oder ihren Estern, Anhydriden, Säurechloriden oder Säureamiden erhältlich sind. Die Molmassen der in Betracht kommenden Polyethylenimine können bis zu 2 Mio betragen und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 1000 bis 50000. Die Polyethylenimine werden partiell mit einbasischen Carbonsäuren amidiert, so daß beispielsweise 0,1 bis 90, vorzugsweise 1 bis 50 % der amidierbaren Stickstoffatome in den Polyethyleniminen als Amidgruppen vorliegen. Weitere geeignete wasserlösliche Aminogruppen enthaltende makromolekulare Verbindungen sind teilweise quaternisierte Polyethylenimine sowie phosphonomethylierte Polyethylenimine.

Als Vernetzer für die Aminogruppen enthaltenden makromolekularen Verbindungen verwendet man vorzugsweise α,ω-Bis-glycidylether von Polyalkylenglykolen. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise in der eingangs beschriebenen US-A-4 144 123 offenbart. Weitere geeignete Vernetzer sind α,ω-Dichlorpolyalkylenglykole, die beispielsweise als Vernetzer in der EP-B-0 025 515 beschrieben werden. Die den beiden oben genannten Klassen von Vernetzern zugrunde liegenden Polyalkylenglykole werden vorzugsweise durch Ethoxylierung und/oder Propoxylierung von Glykolen erhalten. Die Polyalkylenglykole enthalten beispielsweise 2 bis 100, insbesondere 4 bis 40 Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Einheiten.

Andere geeignete Vernetzer sind α,ω- oder vicinale Dichloralkane, beispielsweise 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan. Beispiele für wei-

tere Vernetzer sind die Umsetzungsprodukte von mindestens dreiwertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin zu Reaktionsprodukten, die mindestens zwei Chlorhydrin-Einheiten aufweisen, z.B. verwendet man als mehrwertige Alkohole Glycerin, ethoxilierte oder propoxilierte Glycerine, Polyglycerine mit 2 bis 15 Glycerin-Einheiten im Molekül sowie gegebenenfalls ethoxilierte und/oder propoxilierte Polyglycerine sowie die daraus durch Reaktion mit Basen erhältlichen Epoxyverbindungen. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise aus der DE-A-2 916 356 bekannt. Außerdem eignen sich Vernetzer, die blockierte Isocyanat-Gruppen enthalten, z.B. Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethylpiperidinon-4. Solche Vernetzer sind ebenfalls bekannt, vgl. beispielsweise DE-A-4 028 285, sowie Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, z.B. 1,6-Bis-N-aziridinohexan, vgl. US-A-3 977 923. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen aus zwei oder mehreren Vernetzern zur Molekulargewichtserhöhung zu verwenden.

Bei der Papierherstellung werden insbesondere solche Prozeßhilfsmittel bevorzugt, die frei von organisch gebundenem Halogen sind. Daher werden zur Herstellung von Aminogruppen enthaltenden Kondensaten oder von Aminogruppen enthaltenden Additionsprodukten, die jeweils in Wasser löslich sind, vorzugsweise halogenfreie Vernetzer verwendet. Die halogenfreien Vernetzer sind mindestens bifunktionell und sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus:

(1) Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Harnstoff,

(2) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und deren Estern, Amiden und Anhydriden, mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren oder Polycarbonsäuren sowie den jeweils davon abgeleiteten Estern, Amiden und Anhydriden,

(3) Umsetzungsprodukten von Polyetherdiaminen, Alkylendiaminen, Polyalkylenpolyaminen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Estern, Amiden oder Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei die Umsetzungsprodukte mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen,

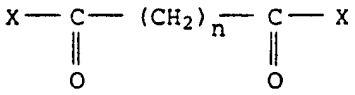
(4) mindestens zwei Aziridinogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten von Dicarbonsäureestern mit Ethylenimin

sowie Mischungen der genannten Vernetzer.

Geeignete Vernetzer der Gruppe (1) sind Ethylencarbonat, Propylencarbonat und Harnstoff. Aus dieser Gruppe von Monomeren wird vorzugsweise Propylencarbonat verwendet. Die Vernetzer dieser Gruppe reagieren zu Aminogruppen enthaltenden Harnstoffverbindungen.

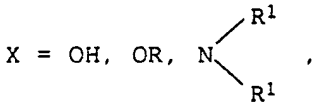
Geeignete halogenfreie Vernetzer der Gruppe (2) sind z.B. monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure sowie die davon abgeleiteten Amide, Ester und Anhydride. Die Ester können sich von Alkoholen mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen ableiten. Die Amide sind vorzugsweise unsubstituiert, können jedoch einen C_1- bis C_{22}-Alkylrest als Substituent tragen.

Weitere halogenfreie Vernetzer der Gruppe (2) sind mindestens zweibasische gesättigte Carbonsäuren wie Dicarbonsäuren sowie die davon abgeleiteten Salze, Diester und Diamide. Diese Verbindungen können beispielsweise mit Hilfe der Formel



(I),

in der



,

R = C_1- bis C_{22}-Alkyl,
R^1 = H, C_1- bis C_{22}-Alkyl und
n = 0 bis 22

charakterisiert werden. Außer den Dicarbonsäuren der Formel I eignen sich beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Itaconsäure. Die Ester der in Betracht kommenden Dicarbonsäuren leiten sich vorzugsweise von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ab. Geeignete Dicarbonsäureester sind beispielsweise Oxalsäuredimethylester, Oxalsäurediethylester, Oxalsäurediisopropylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäurediethylester, Bernsteinsäurediisopropylester, Bernsteinsäuredi-n-propylester, Bernsteinsäurediisobutylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester und Adipinsäurediisopropylester. Geeignete Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäuredime-

ENSDOCID: <WO 9822524A1 I >

thylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäurediisopropylester, Itaconsäuredimethylester und Itaconsäurediisopropylester. Außerdem kommen substituierte Dicarbonsäuren und ihre Ester wie Weinsäure (D-, L-Form und als Racemat) sowie Weinsäureester, wie Weinsäuredimethylester und Weinsäurediethylester in Betracht.

Geeignete Dicarbonsäureanhydride sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid. Die Vernetzung von Aminogruppen enthaltenden Verbindungen der Komponente (a) mit den vorstehend genannten halogenfreien Vernetzern erfolgt unter Bildung von Amidgruppen bzw. bei Amiden wie Adipinsäurediamid durch Umamidierung. Maleinsäureester, monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride können sowohl durch Bildung von Carbonsäureamidgruppen als auch durch Addition von NH-Gruppen der zu vernetzenden Komponente (z.B. von Polyamidoaminen) nach Art einer Michael-Addition eine Vernetzung bewirken.

Zu mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren gehören beispielsweise Tri- und Tetracarbonsäuren wie Citronensäure, Propantricarbonsäure, Ethylendiamintetraessigsäure und Butantetracarbonsäure. Als Vernetzer der Gruppe (2) kommen außerdem die von den vorstehend genannten Carbonsäuren abgeleiteten Salze, Ester, Amide und Anhydride in Betracht.

Geeignete Vernetzer der Gruppe (2) sind außerdem Polycarbonsäuren, die durch Polymerisieren von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren oder Anhydriden erhältlich sind. Als monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren kommen z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure in Betracht. So eignen sich als Vernetzer z.B. Polyacrylsäuren, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure oder Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer (2) werden z.B. durch Polymerisieren von Anhydriden wie Maleinsäureanhydrid in einem inerten Lösemittel wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol oder Lösemittelgemischen in Gegenwart von Radikalen bildenden Initiatoren hergestellt. Als Initiatoren verwendet man vorzugsweise Peroxyester wie tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat. Außer den Homopolymerisaten kommen Copolymerisate von Maleinsäureanhydrid in Betracht, z.B. Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid oder Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und einem C_2- bis C_{30}-Olefin.

Bevorzugt sind beispielsweise Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Isobuten oder Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Diisobuten. Die Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate können gegebenenfalls durch Umsetzung mit C_1- bis C_{20}-Alkoholen oder Ammoniak oder Aminen modifiziert sein und in dieser Form als Vernetzer eingesetzt werden.

Die Molmasse M_w der Homo- und Copolymeren beträgt z.B. bis zu 10000, vorzugsweise 500 bis 5000. Polymerisate der oben genannten Art werden z.B. beschrieben in EP-A-0 276 464, US-A-3 810 834, GB-A-1 411 063 und US-A-4 818 795. Die mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren und die Polycarbonsäuren können auch in Form der Alkali- oder Ammoniumsalze als Vernetzer eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet man dabei die Natriumsalze. Die Polycarbonsäuren können partiell, z.B. zu 10 bis 50 mol-% oder auch vollständig neutralisiert sein.

Bevorzugt eingesetzte Verbindungen der Gruppe (2) sind Weinsäuredimethylester, Weinsäurediethylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure, Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylamid und Methacrylamid.

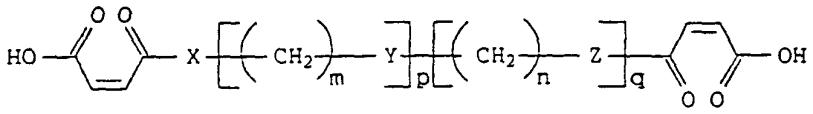
Halogenfreie Vernetzer der Gruppe (3) sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von Polyetherdiaminen, Alkylendiaminen, Polyalkylenpolyaminen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit

- monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
- Estern monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
- Amiden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren oder
- Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Die Polyetherdiamine werden beispielsweise durch Umsetzung von Polyalkylenglykolen mit Ammoniak hergestellt. Die Polyalkylenglykole können 2 bis 50, vorzugsweise 2 bis 40 Alkylenoxideinheiten enthalten. Hierbei kann es sich beispielsweise um Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Polybutylenglykole oder auch um Blockcopolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenglykol und Butylenglykol oder um Blockcopolymerisate aus Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol handeln. Außer den Blockcopolymerisaten eignen sich zur Herstellung der Polyetherdiamine statistisch aufgebaute Copoly-

merisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid und gegebenenfalls Butylenoxid. Polyetherdiamine leiten sich außerdem von Polytetrahydrofuranen ab, die 2 bis 75 Tetrahydrofuraneinheiten aufweisen. Die Polytetrahydrofurane werden ebenfalls durch Umsetzung mit Ammoniak in die entsprechenden α,ω-Polyetherdiamine überführt. Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der Polyetherdiamine Polyethylenglykole oder Blockcopolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol.

Als Alkylendiamine kommen beispielsweise Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan in Betracht. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin, Bis-Aminopropylethylendiamin und Polyethylenimine mit Molmassen bis zu 5000. Die vorstehend beschriebenen Amine werden mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Estern, Amiden oder Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren so umgesetzt, daß die entstehenden Produkte mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen. So erhält man beispielsweise bei der Umsetzung der in Betracht kommenden Amine oder Glykole mit Maleinsäureanhydrid Verbindungen, die beispielsweise mit Hilfe der Formel II charakterisiert werden können:



(II)

in der X, Y, Z = O, NH
und Y zusätzlich noch CH_2

m, n = 0 - 4

p, q = 0 - 45000

bedeuten.

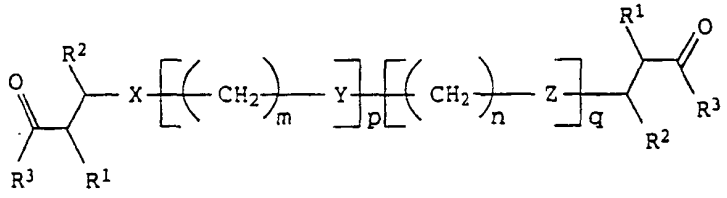
Die Verbindungen der Formel (II) sind beispielsweise dadurch erhältlich, daß man Alkylenglykole, Polyethylenglykole, Polyethylenimine, Polypropylenimine, Polytetrahydrofurane, α,ω-Diole oder α,ω-Diamine mit Maleinsäureanhydrid oder den oben angegebenen anderen monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. Carbonsäurederivaten umsetzt. Die für die Herstellung der Vernetzer II in Betracht kommenden Polyethylenglykole haben vorzugsweise Molmassen von 62 bis 10000, die Molmassen der Poly-

ethylenimine betragen vorzugsweise 129 bis 50000, die der Polypropylenimine 171 bis 50000. Als Alkylenglykole eignen sich z.B. Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butandiol und 1,6-Hexandiol.

Vorzugsweise eingesetzte α,ω-Diamine sind Ethylendiamin und von Polyethylenglykolen oder von Polytetrahydrofuranen mit Molmassen M_w von jeweils ca. 400 bis 5000 abgeleitete α,ω-Diamine.

Besonders bevorzugt in Betracht kommende Vernetzer der Formel II sind Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid mit α,ω-Polyetherdiaminen einer Molmasse von 400 bis 5000, die Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen einer Molmasse von 129 bis 50000 mit Maleinsäureanhydrid sowie die Umsetzungsprodukte von Ethylendiamin oder Triethylentetramin mit Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis von 1: mindestens 2. Bei der Umsetzung von Polyalkylenglykolen bzw. Diolen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ihren Estern, Amiden oder Anhydriden entstehen unter Erhalt der Doppelbindung der monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. ihrer Derivate Vernetzer, bei denen die monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. ihre Derivate über eine Amidgruppe mit den Polyetherdiaminen, Alkylendiaminen oder Polyalkylenpolyaminen und über eine Estergruppe mit den Alkylenglykolen bzw. Polyalkylenglykolen verknüpft sind. Diese Umsetzungsprodukte enthalten mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Dieser Vernetzertyp reagiert mit den Aminogruppen der zu vernetzenden Verbindungen nach Art einer Michael-Addition an die endständigen Doppelbindungen dieser Vernetzer und gegebenenfalls zusätzlich unter Bildung von Amidgruppen.

Polyetherdiamine, Alkylendiamine und Polyalkylenpolyamine können mit Maleinsäureanhydrid oder den ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. deren Derivaten auch unter Anlagerung an die Doppelbindung nach Art einer Michael-Addition reagieren. Hierbei erhält man Vernetzer der Formel III



(III),

in der X, Y, Z = O, NH
und Y zusätzlich noch CH_2
R^1 = H, CH_3
R^2 = H, COOMe, COOR, $CONH_2$

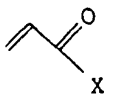
R^3 = OR, NH_2, OH, OMe
R = C_1- bis C_{22}-Alkyl
Me = H, Na, K, Mg, Ca

m, n = 0 - 4
p, q = 0 - 45000

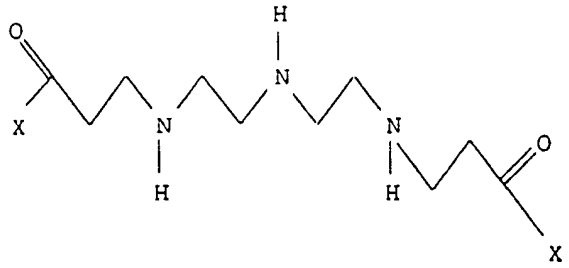
bedeuten.

Die Vernetzer der Formel (III) bewirken über ihre endständigen Carboxyl- oder Estergruppen unter Ausbildung einer Amidfunktion eine Vernetzung mit den Aminogruppen enthaltenden Verbindungen. Zu dieser Klasse von Vernetzersystemen gehören auch die Umsetzungsprodukte von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäureestern mit Alkylendiaminen und Polyalkylenpolyaminen, z.B. eignen sich die Additionsprodukte von Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin sowie von Polyethyleniminen mit Molmassen von beispielsweise 129 bis 50000 an Acrylsäure- oder Methacrylsäureester, wobei man auf 1 Mol der Aminkomponente mindestens 2 Mol der Acrylsäure- oder Methacrylsäureester einsetzt. Als Ester monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren setzt man bevorzugt die C_1- bis C_6-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure ein. Besonders bevorzugt zur Herstellung der Vernetzer werden Acrylsäuremethylester und Acrylsäureethylester. Die Vernetzer, die durch Michael-Addition von Polyalkylenpolyaminen und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Estern, Amiden oder Anhydriden hergestellt werden, können mehr als zwei funktionelle Gruppen aufweisen. Die Anzahl dieser Gruppen hängt davon ab, in welchem Mol-Verhältnis die Reaktionsteilnehmer bei der Michael-Addition eingesetzt werden. So kann man z.B. an ein Mol eines 10 Stickstoffatome enthaltenden Polyalkylenpolyamins 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 8 Mol an ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. ihren Derivaten nach Art einer Michael-Addition anlagern. An jeweils 1 Mol Polyalkylendiamine und Alkylendiamine können mindestens 2 bis höchstens 4 Mol der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren bzw. ihrer Derivate nach Art einer Michael-Addition angelagert werden.

Bei der Umsetzung von Diethylentriamin und einer Verbindung der Formel



in der X = OH, NH_2 oder OR^1 und R^1= C_1- bis C_{22}-Alkyl bedeutet, entsteht nach Art einer Michael-Addition beipielsweise ein Vernetzer der Struktur



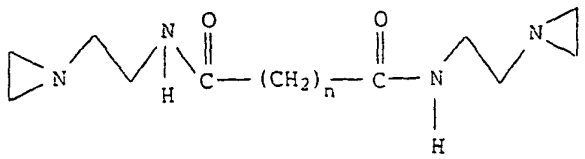
(IV),

in der X = NH_2, OH oder OR^1 und
R^1 für C_1- bis C_{22}-Alkyl steht.

Die sekundären NH-Gruppen in den Verbindungen der Formel IV können gegebenenfalls mit Acrylsäure, Acrylamid oder Acrylestern nach Art einer Michael-Addition reagieren.

Als Vernetzer der Gruppe (3) verwendet man vorzugsweise die Verbindungen der Formel II, die mindestens 2 Carboxylgruppen enthalten und durch Umsetzung von Polyetherdiaminen, Ethylendiamin oder Polyalkylenpolyaminen mit Maleinsäureanhydrid erhältlich sind oder mindestens 2 Estergruppen enthaltende Michael-Additionsprodukte aus Polyetherdiaminen, Polyalkylenpolyaminen oder Ethylendiamin und Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit jeweils einwertigen 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

Als halogenfreie Vernetzer der Gruppe (4) kommen Reaktionsprodukte in Betracht, die durch Umsetzung von Dicarbonsäureestern, die mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen vollständig verestert sind, mit Ethylenimin hergestellt werden. Geeignete Dicarbonsäureester sind beispielsweise Oxalsäuredimethylester, Oxalsäurediethylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäurediethylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester und Glutarsäuredimethylester. So erhält man beispielsweise bei der Umsetzung von Diethyloxalat mit Ethylenimin Bis-[β-(1-Aziridino)ethyl]oxalsäureamid. Die Dicarbonsäureester werden mit Ethylenimin beispielsweise im Molverhältnis von 1 zu mindestens 4 umgesetzt. Reaktive Gruppe dieser Vernetzer sind die endständigen Aziridingruppen. Diese Vernetzer können beispielsweise mit Hilfe der Formel V charakterisiert werden:



(V),

worin n = 0 bis 22 bedeutet.

Die oben beschriebenen Vernetzer können entweder allein oder in Mischung bei der Reaktion mit den oben angegebenen wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden makromolekularen Verbindungen eingesetzt werden. Die Vernetzungsreaktion wird dabei in allen Fällen höchstens so weit geführt, daß die entstehenden Produkte noch wasserlöslich sind, z.B. sollen sich mindestens 10 g des vernetzten Polymeren in 1 l Wasser bei einer Temperatur von 20°C lösen.

Die Aminogruppen enthaltenden Kondensations- und Additionsprodukte werden mit mindestens bifunktionellen Vernetzern in wäßriger Lösung oder in wasserlöslichen organischen Lösemitteln umgesetzt. Geeignete wasserlösliche organische Lösemittel sind beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol und Butanole, Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol oder Butylenglykol oder Polyalkylenglykole wie Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol und Dipropylenglykol sowie Tetrahydrofuran. Die Konzentration der Ausgangsprodukte in den Lösemitteln wird jeweils so gewählt, daß Reaktionslösungen entstehen, die beispielsweise 5 bis 50 Gew.-% an vernetzten Reaktionsprodukten enthalten. Vorzugsweise wird die Vernetzung in wäßriger Lösung durchgeführt. Die Temperaturen bei der Umsetzung betragen 20 bis 180, vorzugsweise 40 bis 95°C. Falls die Umsetzungstemperatur oberhalb des Siedepunkts des jeweils eingesetzten Lösemittels liegen sollte, führt man die Reaktion unter erhöhtem Druck durch.

Die Vernetzungsreaktion wird gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kontinuierlich in einem Rohrreaktor durchgeführt, in dem man eine Mischung aus wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensations- oder Additionsprodukten und Vernetzer oder beide Reaktionspartner getrennt voneinander einem Rohrreaktor kontinuierlich zuführt und darin in laminarer Strömung bei Reynolds-Zahlen von 0,005 bis 500, vorzugsweise 0,1 bis 200 polykondensiert. Der Rohrreaktor hat beispielsweise ein Verhältnis von Länge : Durchmesser von 20 bis 10000. Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches im Reaktor liegt beispielsweise in dem Bereich von 1 bis 300, vorzugsweise 2 bis 60 Min. Wenn man dem Reaktor eine

Mischung aus wasserlöslichen Aminogruppen enthaltenden Kondensations- oder Additionsprodukten und Vernetzern in Form einer Lösung zuführt, stellt man die Temperatur der Mischung vorzugsweise auf Werte unterhalb von 10°C, z.B. in den Bereich von 0 bis +5°C ein, damit eine vorzeitige Reaktion nach Möglichkeit vermieden wird. Die Mischung der beiden Reaktionspartner wird dann kontinuierlich in den beheizbaren Rohrreaktor gepumpt. Die Reaktionspartner werden vorzugsweise intensiv in einem statischen Mischer gemischt, bevor sie in den Reaktor gelangen. Man kann jedoch auch so vorgehen, daß man die Aminkomponente und den Vernetzer über zwei voneinander unabhängig arbeitende Pumpen getrennt voneinander in den Reaktor dosiert und darin kontinuierlich vernetzt. Während der Reaktion tritt eine Erhöhung der Viskosität des Reaktionsgemisches ein. Die Viskositätsänderung, die im Verlauf der Reaktion eintritt, kann zur Prozeßsteuerung und Produktkontrolle genutzt werden.

Der Rohrreaktor kann gegebenenfalls inerte Füllkörper oder eingebaute statische Mischer aufweisen.

Die Vernetzungsreaktion wird vorzugsweise in Zylinderrührern (Ringspaltreaktoren) durchgeführt. Das Reaktionsgemisch aus wasserlöslichen Aminogruppen enthaltenden Kondensations- oder Additionsprodukten und mindestens einem Vernetzer wird dabei in einen Zwischenraum zwischen einem Innenzylinder und einem Außenzylinder eines koaxialen Doppelzylinders von einer Seite des Doppelzylinders eingebracht und darin polykondensiert, wobei mindestens ein Zylinder des koaxialen Doppelzylinders mit einer Winkelgeschwindigkeit relativ zum anderen Zylinder gedreht wird, so daß in der Reaktionsmischung Taylor-Wirbel auftreten und die Taylor-Zahlen 20 bis 2000, vorzugsweise 30 bis 1000 betragen. Unter Taylor-Wirbel versteht man Paare gegenläufig rotierender Wirbel, die sich in einem Zylinderspalt ausbilden, wenn einer der Zylinder rotiert und dadurch eine kritische Taylor-Zahl überschritten wird. Die Taylor-Wirbel sind in regelmäßigem Abstand längs der Zylinderachse angeordnet, vgl. G.I. Taylor "Stability of a Viscous Liquid Contained Between Two Rotating Cylinders", Phil. Trans. Roy. Soc. A 233, 289-343 (1923) und G.I. Taylor "Fluid Friction Between Rotating Cylinders I-Torque Measurements", Proc. Roy. Soc. Lond. A 157, 546-578 (1936), sowie Journal of Chem. Eng. of Japan 8, 472-476, 1975. In der zuletzt genannten Literaturstelle wird auch die Taylor-Zahl definiert. Sie ist eine dimensionslose Kennzahl, welche den Strömungszustand in den Wirbeln charakterisiert, vgl. auch T. Mizushina, R. Ito, K. Kataoka, S. Yokoyama, Y. Nakashima,

A. Fukuda; Kagaku Tkgaku, 32, 795 (1968).

$$T_a = \frac{\varrho \cdot \omega \, R_i \, (R_a - R_i) \sqrt{\frac{R_a - R_i}{R_i}}}{\eta}$$

T_a = Taylor-Zahl (dimensionslos)
ϱ = Dichte des Fluis (kg/m^3)
ω = Winkelgeschwindigkeit des rotierenden (inneren) Zylinders (1/sec)
R_i = Radius des inneren Zylinders (m)
R_a = Radius des äußeren Zylinders (m)
η = Viskosität des Fluides (Pa.s)

Innenzylinder und auch Außenzylinder des Ringspaltreaktors können beheizt oder gegebenenfalls gekühlt werden. Eine solche Vorrichtung wird beispielsweise in der zum Stand der Technik angegebenen EP-B-0 498 583 beschrieben. Bei einem Zylinderrührer wird eine Walze in einem Hohlzylinder bewegt, so daß im dazwischenliegenden Spalte zu einer intensiven, örtlich begrenzten Mischung kommt. Die Produktzufuhr und der Produktauslaß können jeweils an gegenüberliegenden Stirnseiten oder seitlich am Zylinder liegen. Typische Dimensionen eines solchen Zylinderrührers sind beispielsweise Längen von 10 cm bis 5 m, Spaltbreiten von 0,1 bis 15 cm (Verhältnis von Länge : Spaltbreite von 10 bis 5000 und Walzendurchmesser von 1 bis 100 cm). Die Drehzahl der Walze beträgt beispielsweise 50 bis 2000 U/min. Wie oben beim Rohrreaktor beschrieben, kann man dem Zylinderrührer eine homogene Mischung aus wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensations- oder Additionsprodukten und mindestens einem Vernetzer zufügen oder die Reaktionskomponenten getrennt voneinander dosieren. Das Mischen der Reaktionspartner kann beispielsweise mit Hilfe einer Mischdüse oder in einem statischen Mischer erfolgen. Die Verweilzeiten im Zylinderrührer betragen beispielsweise 2 bis 60 Min. Der Zylinderrührer kann senkrecht oder waagerecht angeordnet sein oder eine Position zwischen den genannten Extremen einnehmen. Das Reaktionsgemisch wird nach Durchlaufen des Reaktors isoliert. Es wird an einer dem Eingang des Reaktors gegenüberliegenden Stelle abgenommen. Die Vernetzungsreaktion wird vorzugsweise unter Atmosphärendruck durchgeführt, kann jedoch auch unter erhöhtem Druck vorgenommen werden, z.B. in dem Bereich von 1,5 bis 20 bar. Der Zylinderrührer kann gegebenenfalls in mehrere unabhängig voneinander beheizbare Temperaturzonen eingeteilt sein.

Man erhält vernetzte wasserlösliche Reaktionsprodukte, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von 50 bis 2000, vorzugsweise 60 bis 1000 mPas haben (bestimmt mit dem

Brookfield-Viskosimeter bei 20 bis 100 U/min (je nach Meßwert), Spindel 2). Die Reaktionsprodukte werden beispielsweise bei der Herstellung von Papier als Flockungs-, Entwässerungs- und Retentionsmittel verwendet.

Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gew.-%. Die Viskositäten wurden in einem Brookfield-Viskosimeter bei einer Temperatur von 20°C und 20 U/min bestimmt.

Beispiele

Polyamidoamin 1

Nach der in der US-A-4 144 123, Beispiel 3 angegebenen Vorschrift wird durch Kondensieren von Adipinsäure mit Diethylentriamin ein Polyamidoamin hergestellt und anschließend in wäßriger Lösung mit soviel Ethylenimin gepfropft, daß das Polyamidoamin pro basischer Stickstoffgruppierung 6,7 Ethylenimin-Einheiten aufgepfropft enthält. Eine 10 %ige wäßrige Lösung des Polymeren hat eine Viskosität von 22 mPas. Das mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamin wird als 24 %ige wäßrige Lösung eingesetzt.

Vernetzer 1

α,ω-Bis-chlorhydrinether eines Polyethylenglykols der mittleren Molmasse von 2000

Beispiel 1

In einem Rührkessel werden Polyamidoamin 1 und eine 22,9 %ige wäßrige Lösung von Vernetzer 1 bei 3°C im Gewichtsverhältnis 2,84 : 1 gemischt und mit Hilfe einer Zahnradpumpe durch das in Beispiel 1 beschriebene Stahlrohr gepumpt, das mit Glaskugeln von 0,2 cm Durchmesser derartig gefüllt ist, daß das freie Volumen noch 130 ml beträgt (ca. 9500 Kugeln). Die Reaktionstemperatur wurde auf 60°C, der Volumenstrom auf 13 ml/min (entsprechend einer mittleren Verweilzeit von 10 min) eingestellt. Die Reynolds-Zahlen betrugen 0,4 bis 1,5. Nach einer Betriebsdauer von 3 Stunden und 20 Minuten erhält man insgesamt 2421 g eines vernetzten, wasserlöslichen Kondensationsprodukts mit einer Viskosität von 150 mPas. Das Reaktionsprodukt enthält praktisch keine Gelkörper.

Beispiel 2

Polyamidoamin 1 und eine 20,1 %ige wäßrige Lösung von Vernetzer 1 werden bei 5°C in einem Verhältnis von 3,2 : 1 in einem Rührkessel gemischt und mittels einer waagengesteuerten Zahnradpumpe in

einen Zylinderrührer gefördert, der von unten nach oben durchströmt wird. Der äußere Zylindermantel ist aus Glas gefertigt und kann mittels eines Heizmantels temperiert werden. Die rotierende Walze besteht aus Polyformaldehyd und ist nicht beheizt. Die Länge des Zylinderrührers beträgt 43,1 cm, der Radius des äußeren Glaszylinders r_a = 1,76 cm, der Radius der Walze r_i = 1,17 cm, die Spaltbreite $r_a - r_i$ = 0,59 cm. Der Einlaß für die Mischung aus Polyamidoamin 1 und Vernetzer 1 befindet sich an der Stirnseite des Reaktors. Bei einer Reaktionstemperatur von 80°C, einer Walzendrehzahl von 1000/min und einem Volumenstrom von 3100 g/h (entsprechend einer mittleren Verweilzeit von 4,5 min) erhält man nach 4 stündiger Betriebsdauer 11870 g eines vernetzten, wasserlöslichen Kondensationsprodukts mit einer mittleren Viskosität von 270 mPas. Die Pumpenleistung bleibt innerhalb dieser Zeit konstant, ein Druckanstieg wird nicht beobachtet. Das Reaktionsprodukt ist praktisch frei von Gelkörpern (weniger als 0,1 %). Die Taylor-Zahlen betragen zwischen 180 und 45. Die Viskosität des Reaktionsgemisches steigt von ca. 28 mPas am Eingang des Reaktors auf 110 mPas am Reaktorausgang an (jeweils gemessen bei 80°C).

Beispiel 3

In den im Beispiel 2 beschriebenen Zylinderrührer dosiert man an der Stirnseite Polyamidoamin 1 mit einem Volumenstrom von 2904,4 g/h. In den unteren seitlichen Einlaß des Reaktors, der im Beispiel 2 geschlossen war, dosiert man eine 20,1 %ige wäßrige Lösung des Vernetzers 1 mit einem Volumenstrom von 1072,2 g/h. Damit ergibt sich ein Gesamtvolumenstrom von 3976,6 g/h entsprechend einer mittleren Verweilzeit von 3,8 min. Nach einer 6,7 stündigen Betriebsdauer erhält man 25500 g eines vernetzten, wasserlöslichen Kondensationsprodukts mit einer mittleren Viskosität von 210 mPas. Das Reaktionsprodukt enthält nur wenig Gelkörper (unlösliche, übervernetzte Anteile). Der Gelkörpergehalt beträgt gemittelt über die gesamte Betriebsdauer ca. 0,2 %. Während der Reaktionszeit bleibt die Pumpenleistung konstant. Ein Druckanstieg im Reaktor wird nicht beobachtet. Der Reaktor wird bei Taylor-Zahlen zwischen 220 und 65 und axialen Reynolds-Zahlen zwischen 0,47 und 1,60 betrieben. Die Viskosität des Produktes steigt von ca. 25 mPas am Reaktoreingang auf 85 mPas am Reaktorausgang bei einer Temperatur von jeweils 85°C an.

Vergleichsbeispiel gemäß US-A-4 144 123

378,8 g des mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamins 1 (39,6 %ig) und 221 ml Wasser werden bei 70°C in einem Rührgefäß mit kontinuierlicher Viskositätsmessung vorgelegt und portions-

weise mit insgesamt 343,5 ml des Vernetzers 1 (20,1 %ige wäßrige Lösung) versetzt. Die Zugabe der Vernetzerlösung erfolgt in sich gegen Ende der Harzbildung verkleinernden Portionen. Nach ca. 6 h ist die gewünschte Viskosität erreicht und der pH-Wert wird mittels 85 %iger Ameisensäure auf pH = 8 eingestellt. Man erhält insgesamt 987 g Produkt mit einem Feststoffgehalt von 23,7 % und einer Viskosität von 740 mPas (Brookfield, 20°C). Das Produkt enthält 0,3 % Gelkörper, die sich nicht in Wasser lösen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Vernetzung von wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensations- und Additionsprodukten mit mindestens bifunktionellen Vernetzern in wäßriger Lösung oder in wasserlöslichen organischen Lösemitteln bei Temperaturen von 20 bis 180°C unter Bildung von vernetzten, wasserlöslichen Reaktionsprodukten, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von 50 bis 2000 mPas haben, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Kondensations- oder Additionsprodukten und Vernetzer oder beide Reaktionspartner getrennt voneinander

 - kontinuierlich einem Rohrreaktor zuführt und darin in laminarer Strömung bei Reynolds-Zahlen von 0,005 bis 500 vernetzt oder

 - kontinuierlich in einem Zylinderrührer polykondensiert, indem man die Reaktionspartner in einen Zwischenraum zwischen einem Innenzylinder und einem Außenzylinder eines koaxialen Doppelzylinders von einer Seite des Doppelzylinders einbringt und darin polykondensiert, wobei mindestens ein Zylinder des koaxialen Doppelzylinders mit einer Winkelgeschwindigkeit relativ zum anderen Zylinder gedreht wird, so daß in der Reaktionsmischung Taylor-Wirbel auftreten und die Taylor-Zahl zwischen 20 und 2000 beträgt,

 und das Reaktionsgemisch nach Durchlaufen des Reaktors isoliert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die kontinuierliche Vernetzung in einem Zylinderrührer bei Taylor-Zahlen von 300 bis 1000 durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aminogruppen enthaltende Kondensations- und Additionsprodukte Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine, Michael-Additionsprodukte von

 - Polyalkylenpolyaminen, Polyamidoaminen, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamiden und

- monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Salzen, Estern, Amiden oder Nitrilen von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,

amidierte Polyethylenimine, die durch Reaktion von Polyethyleniminen mit einbasischen Carbonsäuren oder ihren Estern, Anhydriden, Säurechloriden oder Säureamiden erhältlich sind, oder Mischungen der genannten Verbindungen einsetzt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Aminogruppen enthaltende Kondensations- und Additionsprodukte Reaktionsprodukte einsetzt, die durch Pfropfen von Polyamidoaminen mit Ethylenimin erhältlich sind.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Vernetzer α,ω-Bis-glycidylether von Polyalkylenglykolen einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man halogenfreie Vernetzer einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus

(1) Ethylencarbonat, Propylencarbonat und/oder Harnstoff,

(2) monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und deren Estern, Amiden und Anhydriden, mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren oder Polycarbonsäuren sowie den jeweils davon abgeleiteten Estern, Amiden und Anhydriden,

(3) Umsetzungsprodukten von Polyetherdiaminen, Alkylendiaminen, Polyalkylenpolyaminen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Estern, Amiden oder Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei die Umsetzungsprodukte mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamide-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen,

(4) mindestens zwei Aziridinogruppen enthaltenden Umsetzungsprodukten von Dicarbonsäureestern mit Ethylenimin

sowie Mischungen der genannten Vernetzer.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. .onal Application No
PCT/EP 97/06433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G73/02 B01J19/18 C08G69/48

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 732 352 A (WOLFF WALSRODE AG) 18 September 1996 see claims 1-3	1-6
A	DE 42 44 194 A (BASF AG) 24 June 1997 cited in the application see claims 1-5	1-6
A	EP 0 498 583 A (NIPPON PAINT CO LTD) 12 August 1992 cited in the application see claims 1-11	1-6
A	DE 41 24 948 A (BASF AG) 28 January 1993 cited in the application see claims 1-3	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 March 1998	09/04/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Glanddier, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter[illegible]al Application No
PCT/EP 97/06433

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0732352 A	18-09-96	DE 19508945 A	19-09-96
		FI 961126 A	14-09-96
DE 4244194 A	30-06-94	AT 154051 T	15-06-97
		CA 2145667 A	07-07-94
		DE 59306701 D	10-07-97
		WO 9414873 A	07-07-94
		EP 0675914 A	11-10-95
		ES 2102197 T	16-07-97
		FI 953134 A	22-06-95
		JP 8507796 T	20-08-96
		US 5641855 A	24-06-97
EP 0498583 A	12-08-92	JP 4363303 A	16-12-92
		CA 2060441 A	06-08-92
		DE 69214312 D	14-11-96
		DE 69214312 T	07-05-97
		US 5340891 A	23-08-94
		US 5470539 A	28-11-95
DE 4124948 A	28-01-93	JP 5295112 A	09-11-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06433

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G73/02 B01J19/18 C08G69/48

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 732 352 A (WOLFF WALSRODE AG) 18.September 1996 siehe Ansprüche 1-3 ---	1-6
A	DE 42 44 194 A (BASF AG) 24.Juni 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-5 ---	1-6
A	EP 0 498 583 A (NIPPON PAINT CO LTD) 12.August 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-11 ---	1-6
A	DE 41 24 948 A (BASF AG) 28.Januar 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3 -----	1-6

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
30.März 1998	09/04/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Glanddier, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/06433

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0732352 A	18-09-96	DE 19508945 A	19-09-96
		FI 961126 A	14-09-96
DE 4244194 A	30-06-94	AT 154051 T	15-06-97
		CA 2145667 A	07-07-94
		DE 59306701 D	10-07-97
		WO 9414873 A	07-07-94
		EP 0675914 A	11-10-95
		ES 2102197 T	16-07-97
		FI 953134 A	22-06-95
		JP 8507796 T	20-08-96
		US 5641855 A	24-06-97
EP 0498583 A	12-08-92	JP 4363303 A	16-12-92
		CA 2060441 A	06-08-92
		DE 69214312 D	14-11-96
		DE 69214312 T	07-05-97
		US 5340891 A	23-08-94
		US 5470539 A	28-11-95
DE 4124948 A	28-01-93	JP 5295112 A	09-11-93